

⑫ 公開特許公報(A)

平3-177412

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 18/58
C 08 L 63/00

識別記号

NEK
NJV
NJX

庁内整理番号

7602-4J
8416-4J
8416-4J※

⑬ 公開 平成3年(1991)8月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 粘弾性組成物

⑮ 特 願 平1-314272

⑯ 出 願 平1(1989)12月5日

⑰ 発 明 者 増 原 憲 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑰ 発 明 者 加 藤 良 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑰ 発 明 者 圓 谷 浩 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑰ 発 明 者 田 中 豊 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑰ 発 明 者 吉 井 和 雄 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
 会社内
 ⑰ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
 ⑰ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外2名
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

粘弾性組成物

2 特許請求の範囲

(1) ガラス転移温度(T_g)が -10°C より低いポリエステル樹脂10~90重量%、 T_g が -10°C ~ 30°C のポリエステル樹脂10~90重量%および T_g が 30°C を超えるポリエステル樹脂0~50重量%からなるポリエステル樹脂混合物(A)、

数平均分子量が600~2400でかつエポキシ当量300~1200のエポキシ樹脂(B)、および

ブロック化された2個以上のイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートプレポリマー

(C)

を樹脂成分とすることを特徴とする粘弾性組成物。

(2) トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)が、トリレンジイソシアネートとひまし油とを活性水素に対してイソシアネート基が当量以上

となる割合で反応させることにより得られるポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化したものである請求項1記載の粘弾性組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘弾性組成物に関し、特に、家電製品、建材、車両などの構造体の構造部材の全部又は一部を構成して、その構造体の振動を減少させ、騒音を低減させるのに有用な複合型制振材の製造に適した粘弾性組成物に関する。

(従来の技術およびその課題)

近年、一般家庭や職場での作業環境の改善のために、騒音や振動を規制する傾向にある。このような動向に対応するため、騒音源や振動源である金属材料に対して制振性を付与することや制振性能の向上を図ることが要請され、複合型制振材が使用されつつある。

複合型制振材は、金属に加えられる振動エネルギーを粘弾性層が熱エネルギーに変換、消費して、振動によつて発生する騒音を低減させるものであ

る。この制振材は、近年騒音規制のニーズに対応して、洗濯機、自動車のオイルパンや、ドア、床、シャッター等の建材などに使用されてきている。

この制振材は、通常、互に相対面した金属板や2重金属管などの金属の中間に粘弾性材料を挟みこんだものである。

従来、そのような用途に用いられる制振材用粘弾性材料として、ポリエステル系では、例えば、グリコール類とフタル酸類とからなるガラス転移温度(T_g)が0~60℃のポリエステル樹脂、およびこの樹脂にエポキシ樹脂を混合した組成物が提案されている(特開昭50-143880号公報参照)。しかしながら、上記提案の樹脂および組成物はポリエステル樹脂として T_g が0℃以上のもののみが使用されていて、振動減衰特性が不十分であり、またプレス加工などの厳しい加工に対して接着強度が不足しているため、複合型制振材にずれが生じやすく、さらにプレス加工後に焼付工程に付すこともあるが、上記粘弾性材料はまったく乃至ほとんど架橋が生じないため、焼付の

際に却つて口開き現象を起こしたり、流出してしまうという問題があつた。

(課題を解決するための手段)

複合型制振材用の粘弾性組成物は、その要求特性として第一に、接着性が優れていること、実用的には、-20℃程度の低温から60℃程度までのプレス成型などの加工時の温度で優れた接着性を示すこと、また加工後、粘弾性組成物は180℃程度の高温での焼付工程に付されていることもあるので、焼付温度付近で粘弾性組成物が流出せず、ある程度の接着力(通常、T型剥離強度で1.0kg/25mm以上)を有することが必要である。また、第二に、振動減衰特性の値が高いことが重要である。これは損失係数の大小によつて表わされる。

本発明者らは、このような観点から、常温だけでなく180℃程度の高温でも優れた接着力を示し、かつ振動減衰特性の点でも優れた特性を有する粘弾性組成物を開発すべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。

しかして、本発明は、ガラス転移温度(以下、「 T_g 」と略称する)が-10℃より低いポリエステル樹脂10~90重量%、 T_g が-10℃~30℃のポリエステル樹脂10~90重量%および T_g が30℃を超えるポリエステル樹脂0~50重量%からなるポリエステル樹脂混合物(A)、数平均分子量600~2400でかつエポキシ当量300~1200のエポキシ樹脂(B)、およびブロック化された2個以上のイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)

を樹脂成分とすることを特徴とする粘弾性組成物を提供するものである。

本発明の組成物は、 T_g の異なる特定の複数のポリエステル樹脂の混合物(A)を使用する点に大きな特徴があり、この混合物(A)と、特定のエポキシ樹脂(B)、および架橋剤としてブロック化されたトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)との組合わせを樹脂成分とするものである。

本発明の組成物は、ポリエステル樹脂として

T_g の異なる特定の2種もしくはそれ以上のものを特定量で使用するによつて、接着強度および振動減衰特性の有効温度幅を著しく拡張することに成功したものである。

以下、本発明の組成物についてさらに詳しく説明する。

(A) ポリエステル樹脂混合物:

本発明の組成物に使用されるポリエステル樹脂混合物(A)は、

- (a) T_g が-10℃より低く、好ましくは-40℃~-15℃のポリエステル樹脂10~90重量%、好ましくは20~80重量%と、
- (b) T_g が-10℃~30℃、好ましくは-5℃~20℃のポリエステル樹脂10~90重量%、好ましくは20~80重量%と、
- (c) T_g が30℃を超え、好ましくは40℃~80℃のポリエステル樹脂0~50重量%、好ましくは2~10重量%と

からなるものである。

ポリエステル樹脂(a)、(b)および(c)の混合割合が上記の範囲からはずれると、広い温度域において優れた接着強度および振動減衰特性を兼備した組成物を得ることができない。

本明細書においてポリエステル樹脂のT_gは示差走査熱量測定(DSC)によるものである。

上記(a)~(c)のポリエステル樹脂はそれ自体既知の方法に従い、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを、必要に応じて分子量調整のためのモノカルボン酸成分と共に重合させることにより製造することができる。ジカルボン酸成分としては、例えば、ジメチルテレフタル酸、ジメチルイソフタル酸などの芳香族二塩基酸又はその反応性誘導体；アゼライン酸、アジピン酸、無水トリメリット酸などの脂肪族二塩基酸又はその反応性誘導体が挙げられ、また、グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが

20程度の長鎖脂肪族ジカルボン酸又はそのメチルエステルなどのエステル誘導体を二塩基酸成分として多く使用するなどの方法によつて容易に得ることができる。また、T_gが-10~30℃のポリエステル樹脂(b)およびT_gが30℃を超えるポリエステル樹脂(c)は、二塩基酸成分として上記の長鎖脂肪族ジカルボン酸の量を少なくしたり又はなくしたりする方法などにより、酸成分およびアルコール成分を適宜選択することによつて容易に得ることができる。

また、T_gが-10℃より低いポリエステル樹脂(a)およびT_gが-10℃~30℃のポリエステル樹脂(b)はそれぞれ、一般に8,000以上、好ましくは10,000~40,000の数平均分子量をもつことが好ましく、また、これらのポリエステル樹脂(a)および(b)のジカルボン酸成分は、通常、芳香族ジカルボン酸40~70モル%と炭素原子数4~10の脂肪族ジカルボン酸60~30モル%との混合物であることが好ましく、他方、グリコール成分は炭素原子数2~5のアル

キレングリコールであることが好ましい。さらに、分子量調整のためのモノカルボン酸成分としては、安息香酸、p-ブチル安息香酸など例示することができる。

これらのカルボン酸成分とグリコール成分との重合は、通常のポリエステル製造法に従つて行なうことができ、いわゆる直接エステル化法またはエステル交換法のいずれの方法によつて行なつてもよいが、一般には、酸成分を低級アルキルエステルとし、亜鉛化合物やマンガン化合物等のエステル交換触媒の存在下にアルコール成分とのエステル交換反応を行ない、次いでアンチモン化合物やゲルマニウム化合物等の重縮合触媒の存在下に重縮合反応を行なうエステル交換法が適している。この反応は有機溶媒中で行なうこともできる。

生成するポリエステル樹脂のT_gの調整は、各反応成分の種類および/またはそれらのモル比を適宜変更することにより行なうことができる。例えば、T_gが-10℃より低いポリエステル樹脂(a)は、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数約6~約

キレングリコールであることが好ましい。

(B) エポキシ樹脂：

本発明の組成物を構成するエポキシ樹脂(B)は、数平均分子量が600~2,400、好ましくは800~1,500の範囲内にありかつエポキシ当量が300~1,200、好ましくは400~1,000の範囲内にあるものが使用される。

そのようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂；ビスフェノールF型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂；プロム化フェノールノボラックエポキシ樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸ポリグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物などを例示することができる。これらのうち、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂が接着性の点から特に好ましい。ま

た、これらのエポキシ樹脂はそれぞれ単独で用いてもよく、または2種以上混合して使用できる。

エポキシ樹脂の数平均分子量が600より小さいと、得られる組成物の振動減衰特性は優れているが、常温で十分な接着強度が得られず、一方、数平均分子量が2,400を超えると、ポリエステル樹脂との相溶性が不十分となるだけでなく、得られる組成物の高温(150~180℃)での接着強度が著しく低下し、振動減衰特性も低下する。

(C) ブロック化トリレンジイソシアネートブレポリマー(C)：

本発明の組成物を構成する第3の成分であるブロック化トリレンジイソシアネートブレポリマー(C)は、トリレンジイソシアネートと活性水素含有化合物とを、該化合物の活性水素に対してイソシアネート基が当量以上となる割合で反応させてイソシアネート基を少なくとも2個有するブレポリマーを生成せしめ、次いでこのブレポリマーをブロック剤とそれ自体既知の方法で活性水素をも

ール系、尿素系、カルバミン酸系、イミン系、オキシム系などのブロック剤がいずれも使用できるが、特にフェノール系、オキシム系、ラクタム系、イミン系などのブロック化剤が有効に使用される。

広い温度域での優れた接着力および低温振動減衰特性という観点から、上記のトリレンジイソシアネートブレポリマー(C)の製造に用いる活性水素含有化合物としてはひまし油が好適であり、また、ブロック剤としては特にメチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシムを用いることが望ましい。

ブロック化されたトリレンジイソシアネートブレポリマー(C)は、加熱によつてブロック化剤が解離し、イソシアネート基が再生してポリエステル樹脂混合物(A)および/またはエポキシ樹脂(B)と反応する架橋剤として機能する。

粘弾性組成物：

本発明の組成物におけるポリエステル樹脂混合物(A)、エポキシ樹脂(B)およびブロック化トリ

レンジイソシアネートと反応させてイソシアネート基をブロックすることにより製造することができる。

トリレンジイソシアネートと反応させうる活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、キシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペンタエリストール、ソルビトール、ひまし油などの低分子活性水素含有化合物；または各種ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールなどの高分子活性水素含有化合物などが挙げられ、またブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、アミン系、イミダゾ

レンジイソシアネートブレポリマー(C)のそれぞれの配合割合は厳密に規制されるものではなく、該組成物の用途等に応じて変えることができるが、一般には、ブロック化トリレンジイソシアネートブレポリマー(C)は、ポリエステル樹脂混合物(A)中の水酸基量に対して、該ブレポリマー(C)中の解離再生するイソシアネート基が0.5~1.5当量、特に0.7~1.2当量の範囲内となる割合で使用することができ、また、エポキシ樹脂(B)は、ポリエステル樹脂混合物(A)100重量部に対して2~10重量部、好ましくは3~8重量部の範囲内で使用するのが好都合である。

本発明の組成物は、上記樹脂成分以外にさらに、顔料、金属粉などの充填剤などを添加剤として含有してもよく、添加剤として導電性物質を配合することにより組成物に導電性を付与し、それを用いて形成される材料をスポット溶接可能な材料とすることもできる。このような目的で使用される導電性物質としては、例えば、ステンレス、亜鉛、錫、銅、黄銅、ニッケル等の金属を粉末状、フレ

ーク状、ファイバー状に加工した金属物質やカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー等の導電性炭素物質や粉末状のリン化鉄、さらに微粒子状の樹脂表面に金属ニッケルやカーボンブラックの薄膜を施した導電性ファイラーなどを挙げることができる。これらの充填剤は単独で用いることができ、又は2種類以上を組合せて使用することもできる。

本発明の組成物は、以上に述べた各成分をデイスパー、アトライター、サンドミル、ペブルミル、スチールミル、ロールミル等を用いて均一に混合することにより調製することができる。混合に際して、混合に適した粘度とするなどのために、適当な溶媒を本発明組成物中に配合せしめることができる。

本発明の粘弾性組成物は、金属などの被塗物に塗布し、加熱して硬化させることによつて金属に粘弾性層を形成することができる。上記加熱条件としては、ブロック化されたトリレンジイソシアネートプレポリマーのブロック剤が解離する条件

はじめとし、振動などの衝撃を緩和、減衰させる用途に対して広く使用することができる。

本発明の組成物を用いて複合型制振材を製造する場合、その方法としては、例えば、 $0.2 \sim 1.2 \text{ mm}$ 程度の厚さの金属板にロールコート又はスプレー塗装などにより本発明の組成物を塗布し、約 $200 \sim 280^\circ\text{C}$ の温度で $80 \sim 400$ 秒間焼付けることによつて溶媒を実質的に含まない粘弾性層を有する金属板を作成し、このようにして作成した粘弾性層を有する2枚の金属板の粘弾性層面が互に接するようにして重ね合わせ、ロールまたはプレスなどによつて接着させる方法；上記の如くして作成した粘弾性層を有する金属板と粘弾性層を有さない金属板とを粘弾性層を挟むようにして重ね合わせ接着させる方法などが挙げられる。形成される複合型制振材の粘弾性層の厚さは通常、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。 $15 \mu\text{m}$ 未満であると均一な樹脂層が得られないだけでなく、十分な接着強度および振動減衰特性も得られず、一方、 $30 \mu\text{m}$ を越えると焼付工程で溶剤

であれば特に限定されるものではないが、一般的には約 $120^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度において約 40 分～約 400 秒程度とすることができる。

本発明の組成物からそれを硬化させることにより形成される粘弾性材料は、広い温度範囲にわたつて優れた接着強度を示すと同時に、常温領域での振動減衰特性に優れており、また、加工後焼付工程に付した場合にも、 180°C 程度の温度で粘弾性層が著しい軟化現象や流出を起こすことがなく、複合型制振材とする場合においても端面や加工部の口開き現象を生じない。この特性は、粘弾性組成物に T_g の異なる少なくとも2種のポリエステル樹脂混合物を使用しているため広い温度範囲で接着性、振動減衰特性に寄与すること、またエポキシ樹脂が接着性の向上に寄与し、トリレンジイソシアネートプレポリマーが各樹脂成分と有効的に3次元架橋しているため、高温での粘弾性層の著しい軟化や流出を抑え、口開き現象を生じないことに基因すると考えられる。

かくして、本発明の組成物は、複合型制振材を

が完全に蒸発しないで微細な気泡として樹脂層に残留し接着強度を低下させるだけでなく、成型加工時において金属板がズレを生じやすくなる。

上記複合型制振材に用いられる上記の金属板としては、例えば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、銅板、アルミニウム板、ステンレス板等の金属板、およびこれらの金属板にクロメート処理やリン酸塩処理などの表面処理を施した表面処理板等のいずれであつてもよく、また形状としては切り板状、コイル状等であることができる。

上記の如くして製造される複合型制振材料において、本発明の組成物の硬化物によつて構成される制振部分は、自動動的粘弾性測定器（東洋ポールドウイン社製、MODEL RHEOVIBRON DDV-II-EA）にて周波数 110 Hz の条件下で測定したとき、以下に述べる粘弾性特性を有していることが望ましい。

動的ヤング率(E'): $10^8 \sim 10^9 \text{ dyne/cm}^2$

損失ヤング率(E''): $10^4 \sim 10^5 \text{ dyne/cm}^2$

損失正接($\tan \delta$)の極大値: 30°C 以下

本発明の組成物を用いて作成される複合型制御材料は、厳しい成形加工条件が要求されない建材の分野のみならず、洗濯機などの家電製品、自動車のダッシュパネル、ルーフパネル、フロアパネル等、従来、粘弾性組成物を用いることが困難であつた用途分野においても使用することができる。(実施例)

以下、実施例により本発明の組成物をさらに具体的に説明する。なお以下の記載において、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。

製造例1 ポリエステル樹脂液の合成

ジメチルテレフタレート18.3部、ジメチルイソフタレート11.7部、エチレングリコール11.9部、ネオペンチルグリコール20.5部、エステル交換触媒として酢酸亜鉛二水和物118mg、重合触媒として三酸化アンチモン246mgを1ℓのオートクレーブに仕込み、160～210℃に加熱し、エステル交換反応を行い、約2時間後理論量のメタノールが溜出した時点でエステ

テレフタル酸ジメチル : 13.7部
イソフタル酸ジメチル : 20.9部
アジピン酸 : 27.1部
エチレングリコール : 4.8部
ジエチレングリコール : 15.3部
ネオペンチルグリコール : 18.2部

ここで得られた樹脂Bの特性値はつぎの通りであつた。

Mn 数平均分子量 : 13,000
Tg ガラス転移点 : 0℃(DSC法)
酸価 : 11.4
OH価 : 7.5

この樹脂を加熱残分が50%になるように、シクロヘキサノンで希釈した。

商品名ベツコライトM-6203-45S(大日本インキ化学工業(株)製、加熱残分45%のオイルフリーポリエステル樹脂液)中のポリエステル樹脂をポリエステル樹脂Cとした。この樹脂の特性値は下記のとおりであつた。

ル交換反応を終了した。ここで少量のトリメチルフォスフェートを添加し、200～210℃で30分間攪拌した。次いで220℃に昇温し、アゼライン酸37.6部を添加し、220～230℃で30分間エステル化反応を行なつた。次いで温度を250℃に上げると同時に徐々に減圧し250℃、10mmHgで過剰のグリコールを除去した。さらに昇温と減圧を行ない、次の特性値を有するポリエステル樹脂Aを得た。

Mn 数平均分子量 : 36,000
Tg ガラス転移点 : -20℃(DSC法)
酸価 : 1.0
OH価 : 6.5

さらに、上記樹脂を加熱残分が35%になるように、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50から成る溶剤に希釈した。

製造例2

製造例1に準じて、下記の組成によりポリエステル樹脂Bを合成した。

Mn 数平均分子量 : 8,000
Tg ガラス転移点 : 65℃
酸価 : 3
OH価 : 25

製造例3 ブロック化ポリイソシアネート樹脂液の合成

2ℓのフラスコにトリレンジイソシアネートを3モル(522g)仕込み、70℃に昇温した。次に温度を67～69℃にコントロールしながらひまし油1モル(926g)を滴下した。滴下終了後、温度を70℃に保ちながら、NCO価が87になるまで約3～5時間攪拌を続けた。ついで40℃まで冷却後、メチルイソブチルケトオキシム3モル(345g)を滴下した。NCO価が0となるまで反応させた後、セロソルブアセテート/スワゾール1000(コスモ石油(株)製、芳香族石油系溶剤)=50/50からなる混合溶剤で希釈し、オキシムでブロック化された、トリレンジイソシアネートとひまし油との付加物であるイソシアネート樹脂aの固形分約60%の溶液を得た。得ら

れた樹脂液の特性値は次のとおりであつた。

ブロック化NCO基含有量： 5.2 %
 加熱残分： 59.6 %
 粘度： 560 CPS

製造例4

コロネートL (日本ポリウレタン工業 (株) 製、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量13.2%) 318部に、40℃で、メチルイソブチルケトオキシム115部を滴下し、NCO価が0となるまで反応させた後、セロソルブアセテート/スワゾール1000-50/50からなる溶剤で希釈し、固形分約60%の、オキシムでブロックされた、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂bの固形分約60%の溶液を得た。

製造例5 (比較用)

コロネートL 318部のかわりにコロネートHL (日本ポリウレタン工業 (株) 製、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパ

ン 4.8部 (固形分37.4部)、45%ポリエステル樹脂C液7.1部 (固形分3.2部)、製造例3で得た60%イソシアネート樹脂a液31.2部 (固形分18.7部)、およびメチルイソブチルケトンに溶解した40%エビコート1001液8.3部 (固形分3.3部) を配合し、均一に攪拌して粘弾性組成物を得た。

実施例2~7および比較例1~8

表1に示す配合とする以外、実施例1と同様に行ない、各々の組成物を得た。なお、エポキシ樹脂は、固形分40%となるよう、メチルイソブチルケトンに溶解した液として使用した。また、表1における各樹脂の配合量は固形分表示とした。

表1において使用したエポキシ樹脂は、いずれもシエル化学社製のエポキシ樹脂であり、数平均分子量およびエポキシ当量は下記のとおりである。

エビコート 828： 数平均分子量約350、
 エポキシ当量約190。

ンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量12.8%) 328部を使用する以外は製造例4と同様に行ない、オキシムでブロックされた、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂cの固形分約60%の溶液を得た。

製造例6 (比較用)

コロネートL 318部のかわりにタケネートD-140N (武田薬品 (株) 製、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量10.5%) 400部を使用する以外は製造例4と同様に行ない、オキシムでブロックされた、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂dの固形分約60%の溶液を得た。

実施例1

ステンレス製ビーカーに製造例1で得た35%ポリエステル樹脂A液106.9部 (固形分37.4部)、製造例2で得たポリエステル樹脂B液7

エビコート 1001： 数平均分子量約900、
 エポキシ当量約480。

エビコート 1004： 数平均分子量約1400、
 エポキシ当量約950。

エビコート 1007： 数平均分子量約2900、
 エポキシ当量約2250。

[試験方法]

(1) 粘弾性組成物の硬化物の粘弾性特性：

各粘弾性組成物をブリキ板に乾燥膜厚が45μmとなるように塗布し、素材到達温度240℃となるよう60秒間焼付けた後、塗膜を剥離し、この塗膜の動的ヤング率Eおよびtan δの極大値温度を、自動動的粘弾性測定器 [東洋ポールドウイン社製、モデルレオバイロン DDV-II-EA] を用い、周波数110 Hzにて測定した。動的ヤング率Eは20℃で測定した。

以下の各試験は、複合型制振材としての性能試験である。

複合型制振材の作成

0.8×150×300mmのクロメート処理合金化亜鉛メッキ鋼板（商品名ペンタイトPF、日新製鋼製）を2枚1組で使用し、各2枚の鋼板のそれぞれの片面に表-1の粘弾性組成物をバーコートにて乾燥膜厚が23μmになるように塗布し、2枚の金属板を同時に雰囲気温度が270℃の乾燥器に入れ60秒間焼付した。この時のPMT（金属板の最高到達温度）は240℃であつた。焼付工程終了直後に粘弾性組成物の塗布面同志を重ね合せゴムロールで圧着し、平行な2枚の金属板の間に粘弾性層を有する複合型制振材を作成した。

(2) 振動減衰率：

作成した複合型制振材について、電磁加振法により測定した。測定温度は20℃測定周波数は200Hz、500Hzとした。また、複合型制振材を180℃で20分間再加熱したものについても同様に測定した。

(3) 接着強度：

作成した複合型制振材を幅25mmに切断し、

した。

(6) 耐湿性試験後のT型剥離強度：

幅25mmに切断した複合型制振材を温度50℃、湿度98%RH以上の湿潤試験器中で480時間湿潤させた後、取出して室温に24時間放置したもののT型剥離強度を測定した。

表-1に示したようにガラス転移点の異なる2種以上のポリエステル樹脂、トリレンジイソシアネート系のブロック化イソシアネートプレポリマーおよびエポキシ樹脂としてエピコート1001またはエピコート1004を用いた粘弾性組成物は複合型制振材に使用した場合、初期および再加熱後の接着強度が高く、また高温でも高い接着力を示すとともに振動減衰率も大きく良好な振動減衰特性を示した。また実用的な耐久性試験である耐沸騰水浸漬試験後、耐湿性試験後のいずれにおいても接着強度の低下が認められないか低下率が低かつた。

この試料のT型剥離強度および引張り剪断強度を測定した。T型剥離強度については、試料を200mm/分の引張り速度でT型剥離し測定した。引張り剪断強度はJISK-6850の試験法に基づいて5mm/分の引張り速度で測定した。測定温度は、いずれの方法も20℃とした。また、複合型制振材を180℃で20分間再加熱したものについても同様に接着強度を測定した。

(4) 高温でのT型剥離強度：

幅25mmに切断した複合型制振材を雰囲気温度が180℃の乾燥器で5分間加熱した後、取出し、即座にバネ秤でT型剥離強度を調べた。なお加熱工程での端面の口開き現象を防止するためには、一般に約1kg/25mm以上の強度が必要である。

(5) 沸騰水浸漬試験後のT型剥離強度：

幅25mmに切断した複合型制振材を沸騰水に24時間浸漬した後、取出して室温に24時間放置したもののT型剥離強度を測定

表-1

				実 施 例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
樹 脂 組 成	ポリエステル樹脂		ポリエステル樹脂 A T _g : -20℃	37.4	39.0	47.6	23.8	37.4	37.4	35.7	43.7

表-1 (続き)

				比 較 例							
				1	2	3	4	5	6	7	
樹 脂 組 成	ポリエステル樹脂		ポリエステル樹脂 A T _g : -20℃	73.6	73.6	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4	
			" B T _g : 0℃	37.4		37.4	37.4	37.4	37.4		
			" C T _g : 65℃	3.2		3.2	3.2	3.2	3.2		
	ブロック化ポリ イソシアネート樹脂		イソシアネート樹脂 a	18.9	18.9	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	
" b											
" c											
" d											
エポキシ樹脂		エピコート 828	7.5	7.5	3.3	3.3	3.3				
		エピコート 1001									
		エピコート 1004									
		エピコート 1007									
粘弾性組成物の 硬化物の粘弾性特性			動的ヤング率 E (×10 ⁸)	0.85	13.0	1.8	1.5	3.2	3.1	2.7	
			tan δ の極大値温度 (℃)	12.5	34.0	17.5	16.0	18.5	20.2	19.7	
複 合 型 制 振 材 の 試 験 結 果	初 期	振動減衰率		2 0 0 Hz	0.275	0.055	0.101	0.106	0.142	0.060	0.104
				5 0 0 Hz	0.295	0.066	0.110	0.117	0.153	0.065	0.113
	再 加 熱 後	接 着 強 度	T型剥離強度 kg/25mm		8.3	16.8	8.9	10.6	10.6	15.6	12.8
			引張り剪断強度 kgf/cm ²		34	139	46	65	81	133	104
		振動減衰率		2 0 0 Hz	0.250	0.043	0.093	0.097	0.130	0.050	0.091
				5 0 0 Hz	0.273	0.056	0.103	0.111	0.146	0.057	0.098
		接 着 強 度	T型剥離強度 kg/25mm		8.7	17.3	9.4	11.4	12.2	19.2	14.5
			引張り剪断強度 kgf/cm ²		35	152	56	73	105	152	118
		高温でのT型剥離強度 kg/25mm		0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.7	
		T型剥離強度 (kg/25mm)		沸騰水試験後	1.6	5.5	2.3	6.1	4.6	5.8	5.5
		耐湿性試験後	4.9	6.7	4.8	8.9	4.8	10.9	10.2		

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

C 08 L 67/02
// F 16 F 15/02

LNZ Q

8933-4 J
6581-3 J

⑦発明者 三代 沢 良 明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑦発明者 正 田 秀 夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03177412
PUBLICATION DATE : 01-08-91

APPLICATION DATE : 05-12-89
APPLICATION NUMBER : 01314272

APPLICANT : KANSAI PAINT CO LTD;

INVENTOR : HIKITA HIDEO;

INT.CL. : C08G 18/58 C08L 63/00 C08L 63/00 C08L 67/02 // F16F 15/02

TITLE : VISCOELASTIC COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the title composition excellent in adhesivity and vibration damping characteristics both at normal and higher temperatures, to be used for composite-type vibration dampers, comprising a polyester resin blend of specified composition, epoxy resin and blocked tolylenediisocyanate prepolymer as crosslinking agent.

CONSTITUTION: The objective composition comprising, as resin components, (A) a polyester resin blend consisting of (1) 10-90wt.% of a polyester resin having $\leq -10^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature (T_g), (2) 10-90wt.% of a second polyester resin having $-10-30^{\circ}\text{C}$ T_g and (3) 0-50wt.% of a third polyester resin having $>30^{\circ}\text{C}$ T_g , (B) an epoxy resin 600-2400 in number-average molecular weight and 300-1200 in epoxy equivalent, and (C) a tolylenediisocyanate having two or more blocked NCO groups. The component B is pref. a bisphenol A type epoxy resin from the viewpoint of the adhesivity of the present composition.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The polyester resin mixture (A) which consists of 0 - 50 % of the weight of polyester resin with which 10 - 90 % of the weight of polyester resin whose glass transition temperature (Tg) is 10 - 90 % of the weight of polyester resin lower than -10 degrees C, and whose Tg is -10 degree C-30 degree C, and Tg exceed 30 degrees C, the tolylene diisocyanate prepolymer which number average molecular weight is 600-2400, and has the epoxy resin (B) of weight per epoxy equivalent 300-1200, and two or more blocked isocyanate radicals (C)

The viscoelasticity constituent characterized by considering as a resinous principle.

[Claim 2] The viscoelasticity constituent according to claim 1 which blocks the isocyanate radical of the poly isocyanate obtained when a tolylene diisocyanate prepolymer (C) makes tolylene diisocyanate and castor oil react at a rate that an isocyanate radical becomes more than the equivalent to active hydrogen.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

(Field of the Invention)

About a viscoelasticity constituent, especially this invention constitutes all or a part of structural members of the structure, such as home electronics, building materials, and a car, decreases vibration of the structure, and relates to the viscoelasticity constituent suitable for manufacture of a compound die sound deadener useful for reducing the noise.

(A Prior art and its technical problem)

In recent years, it is in the inclination which regulates the noise and vibration for an

improvement of the work environment in ordinary homes or a station. Since it corresponds to such a trend, it is requested that improvement in giving vibration-deadening nature to the metallic material which are a noise source and the source of vibration, or the vibration-deadening engine performance should be aimed at, and a compound-die sound deadener is being used.

A viscoelasticity layer transforms into heat energy the vibrational energy added to a metal, consumes it, and a compound-die sound deadener reduces the noise therefore generated in vibration. This sound deadener has been used for building materials, such as an oil pan mechanism of a washing machine and an automobile, and a door, a floor, a shutter, etc. in recent years corresponding to the needs of noise regulation.

This sound deadener is usually crowded on both sides of a viscoelasticity ingredient in the middle of metals, such as a metal plate which carried out the phase confrontation, and a double metallic conduit, in **.

By the polyester system, the constituent which mixed the epoxy resin to the polyester resin whose glass transition temperature (T_g) which consists of glycols and phthalic acids is 0-60 degrees C, and this resin is proposed, for example as a viscoelasticity ingredient for sound deadeners conventionally used for such an application (refer to JP,50-143880,A). Since only the thing 0 degrees C or more is used and the resin and the constituent of the above-mentioned proposal is [T_g] insufficient [carrying out a deer,] of bond strength to severe processing of press working of sheet metal etc. insufficiently [a periodic-damping property] as polyester resin, The problem of causing an opening aperture phenomenon on the contrary, or flowing out in the case of printing since [which waits for the above-mentioned viscoelasticity ingredient although it is easy to produce a gap in a compound-die sound deadener and a printing process may be further given after press working of sheet metal] bridge formation hardly arises or it cooks is

(The means for solving a technical problem)

On that the viscoelasticity constituent for compound-die sound deadeners is excellent in an adhesive property in the first place as the demand characteristics, and a practical use target - After that the adhesive property excellent in the temperature at the time of processing of press molding from about 20-degree C low temperature to about 60 degrees C etc. is shown, and processing, since the viscoelasticity constituent may be given to the about 180-degree C printing process in an elevated temperature, it is required for a viscoelasticity constituent not to flow out near stoving temperature, but to have a certain amount of adhesive strength (for them to be usually 1.0kg / 25mm or more at T mold peel strength). Moreover, it is important for the second that the value of

a periodic-damping property is high. Therefore, this is expressed to the size of a loss factor.

this invention persons completed this invention wholeheartedly as a result of research that the viscoelasticity constituent which has the property which showed not only ordinary temperature but the adhesive strength which was [being / about 180-degree C / the elevated temperature or] excellent, and was excellent also in respect of the periodic-damping property from such a viewpoint should be developed.

10 - 90 % of the weight of polyester resin with a glass transition temperature (it is hereafter called "Tg" for short) carry out a deer and lower [this invention] than -10 degrees C, and Tg - the polyester resin mixture (A) and number average molecular weight 600-2400 which consist of 0 - 50 % of the weight of polyester resin with which 10 - 90 % of the weight of polyester resin which is 10 degrees C - 30 degrees C, and Tg exceed 30 degrees C -- and the tolylene diisocyanate prepolymer (C) which has the epoxy resin (B) of weight per epoxy equivalent 300-1200, and two or more blocked isocyanate radicals

The viscoelasticity constituent characterized by considering as a resinous principle is offered.

The constituent of this invention has the big description in the point which uses the mixture (A) of two or more specific polyester resin with which Tg(s) differ, and uses as a resinous principle this mixture (A), and a specific epoxy resin (B) and combination with the tolylene diisocyanate prepolymer (C) blocked as a cross linking agent.

Therefore, it succeeds in the thing beyond two specific sorts or specific it from which Tg differs as polyester resin being used for the constituent of this invention in the amount of specification carrying out the ***** escape of the effective-temperature width of face of bond strength and a periodic-damping property.

Hereafter, it explains in more detail about the constituent of this invention.

(A) Polyester resin mixture: Polyester resin mixture used for the constituent of this invention (A), Tg is lower than -10 degree C. Preferably 10 - 90 % of the weight of -40 degrees C - -15 degrees C polyester resin (a) 20 - 80 % of the weight, (b) -- Tg - with 20 - 80 % of the weight preferably 10 degrees C - 30 degrees C 10 - 90 % of the weight of -5 degrees C - 20 degrees C polyester resin (c) Tg exceeds 30 degrees C and consists of 2 - 10 % of the weight preferably 0 - 50 % of the weight of 40 degrees C - 80 degrees C polyester resin.

From the range of the above [the mixed rate of polyester resin (a), (b), and (c)], if it shifts, the constituent which had the bond strength and the periodic-damping property of having excelled in the large temperature region cannot be obtained.

In this specification, Tg of polyester resin is based on a differential scanning calorimetry (DSC).

The above (a) The polyester resin of (c) can be manufactured according to the approach of itself known by carrying out the polymerization of a dicarboxylic acid component and the glycol component with the monocarboxylic acid component for molecular-weight preparation if needed. As a dicarboxylic acid component, an aliphatic series dibasic acid or its reactant derivatives, such as aromatic series dibasic acids, such as a dimethyl terephthalic acid and dimethyl isophthalic acid, or a reactant derivative; azelaic acid of those, an adipic acid, and trimellitic anhydride, are mentioned, and ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1, 3-hexandiol, diethylene diol, neopentyl glycol, etc. are mentioned as a glycol component, for example. Furthermore, a benzoic acid, t-butyl benzoic acid, etc. can be illustrated as a monocarboxylic acid component for molecular-weight preparation.

The polymerization of these carboxylic acid components and glycol components, The usual polyester *****, therefore the ester interchange method for performing an ester exchange reaction with an alcoholic component to the bottom of existence of ester interchange catalysts, such as a zinc compound and a manganese compound, by generally making an acid component into low-grade alkyl ester, although it can carry out and an intermediary **** therefore is also good for which approach of the so-called direct esterifying method or an ester transformation method, and subsequently to the bottom of existence of polycondensation catalysts, such as an antimony compound and a germanium compound, performing a polycondensation reaction are suitable. This reaction can also be performed in an organic solvent.

generation -- adjustment of Tg of polyester resin can be performed by changing suitably the classes and/or those mole ratios of each reaction component. For example, therefore, the polyester resin (a) with Tg lower than -10 degree C can be easily obtained to the approach of using many ester derivatives, such as the carbon number 6 [about] of an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, etc. - about 20 abbreviation long-chain aliphatic series dicarboxylic acid, or its methyl ester, as a dibasic acid component. Moreover, the polyester resin (c) with which the polyester resin (b) whose Tg is -10 degree C-30 degree C, and Tg exceed 30 degrees C can lessen the amount of the above-mentioned long-chain aliphatic series dicarboxylic acid as a dibasic acid component, or, therefore, can obtain it easily by the approach which has abolished enough and is carried out to choose an acid component and an alcoholic component suitably.

Moreover, generally the polyester resin (b) whose polyester resin (a) and Tg with Tg

lower than -10 degree C are -10 degree C-30 degree C is the number average molecular weight of 10,000-40,000 preferably 8,000 or more, respectively. Having is desirable, and, as for these polyester resin (a) and the dicarboxylic acid component of (b), it is usually desirable that it is mixture (aromatic series dicarboxylic acid 40 - 70-mol % and aliphatic series dicarboxylic acid [of the carbon atomic numbers 4-10] 60 - 30-mol %), and, as for another side and a glycol component, it is desirable that it is alkylene glycol of the carbon atomic numbers 2-5.

(B) epoxy resin: the epoxy resin (B) which constitutes the constituent of this invention -- number average molecular weight -- 600-2,400 -- desirable -- within the limits of 800-1,500 -- it is -- and weight per epoxy equivalent -- 300-1,200 -- desirable -- 400- what is within the limits of 1 and 00 is used.

As such an epoxy resin, glycidyl ester compounds, such as diglycidyl ether compound; phthalic acid diglycidyl ester, such as an epoxy resin; phenol novolak resin; bromine-ized phenol novolak epoxy resin of the epoxy resin; bisphenol female mold of the bisphenol A mold, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, and ethylene glycol diglycidyl ether, diglycidyl hexahydrophthalate, and trimellitic acid poly glycidyl ester, etc. can be illustrated. The epoxy resin of the bisphenol A mold is [among these] desirable especially from an adhesive point. Moreover, these epoxy resins may be used independently, respectively, or two or more sorts can use them, mixing.

If the number average molecular weight of an epoxy resin is smaller than 600, the periodic-damping property of the constituent obtained is excellent, but bond strength sufficient in ordinary temperature is not obtained, but on the other hand, if number average molecular weight exceeds 2,400, compatibility with polyester resin not only becomes inadequate, but the bond strength in the elevated temperature (150-180 degrees C) of the constituent obtained will fall remarkably, and a periodic-damping property will fall.

(C) Blocking tolylene diisocyanate prepolymer (C): The blocking tolylene diisocyanate prepolymer (C) which is the 3rd component which constitutes the constituent of this invention The prepolymer which tolylene diisocyanate and an active hydrogen content compound are made to react at a rate that an isocyanate radical becomes more than the equivalent to the active hydrogen of this compound, and has at least two isocyanate radicals is made to generate. Subsequently, the thing for which this prepolymer is made to react in the inside of a solvent without active hydrogen, or a non-solvent by the block agent and the approach of itself known, and an isocyanate radical is blocked It can manufacture.

As the active hydrogen content compound in which is made to react with tolylene diisocyanate and it deals, For example, ethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol, Neopentyl glycol, hexandiol, hydrogenation bisphenol A, A xylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, trimethylolethane, Low-molecular active hydrogen content compound; or various polyether polyols, such as hexane triol, pentaerythritol, a sorbitol, and castor oil, Giant-molecule active hydrogen content compounds, such as polyester polyol, acrylic polyol, and epoxy polyol, etc. are mentioned. As a block agent For example, although each block agent, such as a phenol system, a lactam system, an activity methylene system, an alcoholic system, a mercaptan system, an acid-amide system, an amine system, an imidazole system, a urea system, a carbamic acid system, an imine system, and an oxime system, can use it Blocking agents, such as a phenol system, an oxime system, a RAMUTAMU system, and an imine system, are used especially effectively.

It is desirable for castor oil to be suitable as an active hydrogen content compound used for manufacture of the above-mentioned tolylene diisocyanate prepolymer (C), and to use oximes, such as methylethyl ketoxime, methyl isobutyl ketoxime, and a cyclo hexano oxime, especially as a block agent from a viewpoint of the outstanding adhesive strength and the outstanding low-temperature periodic-damping property in a large temperature region.

Therefore, a blocking agent dissociates the blocked tolylene diisocyanate prepolymer (C) to heating, an isocyanate radical is reproduced and it functions as polyester resin mixture (A) and/or an epoxy resin (B) as a cross linking agent which reacts.

Viscoelasticity constituent: Each blending ratio of coal of the polyester resin mixture (A) in the constituent of this invention, an epoxy resin (B), and a blocking tolylene diisocyanate prepolymer (C) is not regulated strictly, Although it is changeable according to the application of this constituent etc. Generally a blocking tolylene diisocyanate prepolymer (C) The isocyanate radical in this prepolymer (C) which carries out dissociation playback to the amount of hydroxyl groups in polyester resin mixture (A) 0.5-1.5Eq, It can be used at a rate which becomes within the limits of 0.7-1.2Eq especially, and it is convenient 2 - 10 weight section and to use an epoxy resin (B) within the limits of 3 - 8 weight section preferably to the polyester resin (mixture A) 100 weight section.

In addition to the above-mentioned resinous principle, further, the constituent of this invention may contain bulking agents, such as a pigment and a metal powder, etc. as an additive, by blending the conductive matter as an additive, can give conductivity to a

constituent and can also use the ingredient formed using it as the ingredient in which spot welding is possible. As conductive matter used for such the purpose, conductive carbon matter, such as metal matter into which metals, such as stainless steel, zinc, tin, copper, brass, and nickel, were processed the shape of powder and a flake and in the shape of a fiber, carbon black, graphite, and a carbon fiber, powder-like Lynn-ized iron, the conductive filler that gave the thin film of metal nickel or carbon black to the particle-like resin front face can be mentioned further, for example. These bulking agents can be used independently or can also be used combining two or more kinds.

The constituent of this invention can be prepared by mixing to homogeneity each component stated above using a day spur, an attractor, a sand mill, a pebble mill, a steel mill, a roll mill, etc. A suitable solvent can be made to blend into this invention constituent for considering as the viscosity suitable for mixing on the occasion of mixing etc.

Therefore, the viscoelasticity constituent of this invention can form a viscoelasticity layer in applying and heating to coated objects, such as a metal, and stiffening them at a metal. Although it is not limited especially if it is the conditions which the blocked block agent of a tolylene diisocyanate prepolymer dissociates as the above-mentioned heating conditions, generally in the temperature of about 120 degrees C - about 300 degrees C, it is about 40 minutes - about 40 seconds.

when not cause a softening phenomenon or an outflow with a remarkable viscoelasticity layer at the temperature of about 180 degrees C also when it excel in the periodic damping property in an ordinary temperature field and a process with processing afterbaking be give while the viscoelasticity ingredient form by stiffen it from the constituent of this invention show cotton intermediary ***** bond strength to a large temperature requirement, and make them into a compound die sound deadener, it do not produce the opening aperture phenomenon of an end face or the processing section. Since contributing to an adhesive property and a periodic-damping property in a large temperature requirement and an epoxy resin contribute to adhesive improvement since this property is using at least two polyester resin mixture with which Tg(s) differ for a viscoelasticity constituent, and the tolylene diisocyanate prepolymer is carrying out three-dimension bridge formation at each resinous principle and an effective target, remarkable softening and the remarkable outflow of a viscoelasticity layer in an elevated temperature are suppressed, and it is thought that it originates in not producing an opening aperture phenomenon.

In this way, the constituent of this invention can make a compound-die sound deadener the start, and it can be widely used for it to the application which eases and attenuates

impacts, such as vibration.

When manufacturing a compound-die sound deadener using the constituent of this invention, it is the approach, For example, the constituent of this invention is applied to the metal plate of the thickness of 0.2 - 1.2 mm extent by the roll coater or spray painting. The metal plate which has the viscoelasticity layer which therefore does not contain a solvent in baking for 80 - 40 seconds at the temperature of about 200 - 280 degrees C of abbreviation substantially is created. It is made for the viscoelasticity stratification plane of the metal plate of two sheets which has the created viscoelasticity layer to touch **. Thus, superposition, How to paste up on a roll or a press therefore; the method of carrying out superposition adhesion of the metal plate which has the viscoelasticity layer which created by carrying out, and the metal plate which does not have a viscoelasticity layer, as a viscoelasticity layer is pinched etc. is mentioned like the above. As for the thickness of the viscoelasticity layer of the compound-die sound deadener formed, it is usually desirable that it is within the limits of 15-30 micrometers. It remains in a resin layer as detailed air bubbles without a solvent's evaporating completely at a printing process, if 30 micrometers is exceeded, and a uniform resin layer is not not only obtained with it being less than 15 micrometers, but it not only reduces bond strength, but on the other hand, a metal plate becomes easy not to acquire sufficient bond strength and a periodic-damping property, either, but to produce gap at the time of molding processing.

As the above-mentioned metal plate used for the above-mentioned compound-die sound deadener, ***** can also be good for metal plates, such as cold rolled sheet steel, a galvanized steel sheet, a copper plate, an aluminum plate, and a stainless plate, and these metal plates at any, such as a surface treatment plate which performed surface treatment, such as chromate treatment and phosphate processing, and it can cut as a configuration, for example, and they can be tabular, a coiled form, etc.

In the compound-die high-damping material which are manufactured by carrying out like the above, when it measures under conditions with a frequency of 110Hz with an automatic dynamic viscoelasticity measuring instrument (made in Oriental Baldwin, MODEL RHEOVIBRON DDV-II-EA), as for the vibration-deadening part therefore constituted by the hardened material of the constituent of this invention, it is desirable to have the viscoelastic property described below.

Dynamic Young's modulus (E): 108-109 dyne/cm² Loss Young's modulus (E'): 108 - 109 dyne/cm² The maximal value of a loss tangent (tan delta): 30 degrees C or less Home electronics, such as not only the field of the building materials with which severe fabrication conditions are not demanded but a washing machine, the dash panel of an

automobile, a roof panel, a floor panel, etc. be difficult to use a viscoelasticity constituent conventionally, and set the compound-die high-damping material created using the constituent of this invention in the ***** application field. It can *****.

(Example)

Hereafter, an example explains the constituent of this invention still more concretely. In addition, in the following publications, the "weight section" and "% of the weight" are meant the "section" and "%", respectively.

Example 1 of manufacture Composition of polyester resin liquid 246mg of antimony trioxides was taught to the autoclave of 1** as 118mg of zinc acetate dihydrates, and a polycondensation catalyst as the dimethyl terephthalate 18.3 section, the dimethyl isophthalate 11.7 section, the ethylene glycol 11.9 section, the neopentyl glycol 20.5 section, and an ester interchange catalyst, it heated at 160-210 degrees C, and the ester exchange reaction was performed, and when the methanol of the amount of about 2 hours after theory ****(ed), the ester exchange reaction was ended. Little trimethyl phosphate was added here and it agitated for 30 minutes at 200-210 degrees C. Subsequently, a temperature up is carried out to 220 degrees C, the azelaic-acid 37.6 section is added, and it is 220-230 degrees C, and is ***** about an esterification reaction for 30 minutes. Subsequently, while raising temperature to 250 degrees C, it decompressed gradually and the superfluous glycol was removed by 250 degrees C and 10mmHg. Furthermore, it decompressed with the temperature up and polyester resin A which has the following characteristic value was obtained.

Mn Number average molecular weight: 36,000 Tg Glass transition point: -20 degrees C (DSC law)

Acid number : 1.0 OH ** : 6.5 Further, the above-mentioned resin was diluted to the solvent which consists of a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50/50 so that the heating residue might become 35%.

Example 2 of manufacture According to the example 1 of manufacture, polyester resin B was compounded with the following presentation.

Dimethyl terephthalate The :13.7 section Isophthalic acid dimethyl : The 20.9 sections Adipic acid : The 27.1 sections Ethylene glycol : The 4.8 sections Diethylene glycol : The 15.3 sections Neopentyl glycol: The 18.2 sections The characteristic value of the resin B obtained here is as follows, and is *****.

Mn Number average molecular weight: 13,000 Tg Glass transition point: 0 degree C (DSC law)

Acid number : 11.4 OH ** : 7.5 This resin was diluted with the cyclohexanone so that the heating residue might become 50%.

The polyester resin in trade name BETSUKO light M-6203-45S (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, oil free polyester resin liquid of 45% of heating residues) was set to polyester resin C. The characteristic value of this resin is as follows, and is *****.

Mn Number average molecular weight: 8,000 Tg Glass transition point: 65 degrees C
Acid number : 3 OH ** : Example 3 of 25 manufactures Composition of blocking poly ISOIANETO resin liquid Three mols (522g) of tolylene diisocyanate were taught to the flask of 2**, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. Next, one mol (926g) of castor oil was dropped, controlling temperature at 67-69 degrees C. After dropping termination, keeping temperature at 70 degrees C, churning was continued for about 3 to 5 hours until NCO ** was set to 87. Subsequently, three mols (345g) of methyl isobutyl ketoxime were dropped after cooling to 40 degrees C. After making it react until NCO ** was set to 0, it diluted with the partially aromatic solvent which consists of a cellosolve acetate / SUWAZORU 1000(COSMO OIL CO., LTD. make, aromatic series petroleum solvent) =50/50, and the solution of about 60% of solid content of isocyanate resin a which is the addition product of the tolylene diisocyanate and castor oil which were blocked by the oxime was obtained. The characteristic value of the obtained resin liquid is as follows, and is *****.

Blocking NCO radical content: 5.2% Heating residue : 59.6% Viscosity : Example 4 of 560CPS manufacture Until the methyl isobutyl ketoxime 115 section is dropped and NCO ** is set to 0 at 40 degrees C. at the coronate L(product [made from Japanese Polyurethane Industry], addition product solution [of tolylene diisocyanate and trimethylol propane], 75% [of solid content], 13.2% of NCO contents)318 section After making it react, it diluted with the solvent which consists of a cellosolve acetate / SUWAZORU 1000=50/50, and the solution of about 60% of solid content of isocyanate resin b which is the addition product of the tolylene diisocyanate and trimethylol propane which were blocked by the oxime of about 60% of solid content was obtained.

The example 5 (for a comparison) of manufacture

Except using the coronate HL(product [made from Japanese Polyurethane Industry], addition product solution [of hexamethylene di-isocyanate and trimethylol propane], 75% [of solid content], 12.8% of NCO contents)328 section instead of the coronate L 318 section, it carried out like the example 4 of manufacture, and the solution of about 60% of solid content of isocyanate resin c which is the addition product of the hexamethylene di-isocyanate and trimethylol propane which were blocked by the oxime was obtained.

The example 6 (for a comparison) of manufacture

Except using the bamboo NETO D-140N(Takeda Chemical, Ltd. make, addition product solution [of isophorone diisocyanate and trimethylol propane], 75% [of solid content],

10.5% of NCO contents) 400 section instead of the coronate L 318 section, it carried out like the example 4 of manufacture, and the solution of about 60% of solid content of isocyanate resin d which is the addition product of the isophorone diisocyanate and trimethylol propane which were blocked by the oxime was obtained.

Example 1 The 35% polyester resin A liquid 106.9 section obtained in the example 1 of manufacture to the beaker made from stainless steel (solid content 37.4 section), The polyester resin B liquid 74.8 section (solid content 37.4 section) obtained in the example 2 of manufacture, the 45% polyester resin C fluid 7.1 section (solid content 3.2 section), the 60% isocyanate resin a liquid 31.2 section (solid content 18.7 section) obtained in the example 3 of manufacture, and the 40% Epicoat dissolved in methyl isobutyl ketone 1001 liquid 8.3 section (solid content 3.3 section) were blended, it agitated to homogeneity, and the viscoelasticity constituent was obtained.

Examples 2-7 and examples 1-8 of a comparison Except considering as the combination shown in Table 1, it carried out like the example 1 and each constituent was obtained. In addition, the epoxy resin was used as liquid which dissolved in methyl isobutyl ketone so that it might become 40% of solid content. Moreover, the loadings of each resin in Table 1 were considered as the solid content display.

Each epoxy resin used in Table -1 is an epoxy resin by the shell chemistry company, and number average molecular weight and the weight per epoxy equivalent are as follows.

Epicoat 828: Number average molecular weight 350 [about] Weight per epoxy equivalent 190 [about].

Epicoat 1001: Number average molecular weight 900 [about] Weight per epoxy equivalent 480 [about].

Epicoat 1004: Number average molecular weight 1400 [about] Weight per epoxy equivalent 950 [about].

Epicoat 1007: Number average molecular weight 2900 [about] Weight per epoxy equivalent 2250 [about].

[Test method]

(1) Viscoelastic property of the hardened material of a viscoelasticity constituent: Each viscoelasticity constituent was applied so that desiccation thickness might become a tin plate with 45 micrometers, after being burned for 60 seconds so that it might become the material attainment temperature of 240 degrees C, the paint film was exfoliated and dynamic Young's modulus [of this paint film] E and the maximal value temperature of tan delta were measured on the frequency of 110Hz using the automatic dynamic viscoelasticity measuring instrument [made in [Oriental Baldwin] and model LEO Vibron DDV-II-EA]. Dynamic Young's modulus E was measured at 20 degrees C.

Each following trial is a performance test as a compound-die sound deadener.

Creation of a compound-die sound deadener The 0.8x150x300mm chromate treatment alloying galvanized steel sheet (trade name pen tight PF, Nisshin Steel make) was used by 2 sets [1], it applied so that desiccation thickness might be set to 23 micrometers in bar coater in the viscoelasticity constituent of Table -1 at each one side of the steel plate of two sheets each, and ambient temperature put the metal plate of two sheets into the oven which is 270 degrees C, and carried out printing to coincidence for 60 seconds. PMT at this time (the highest attainment temperature of a metal plate) is 240 degrees C, and is *****. The spreading side comrade of a viscoelasticity constituent was stuck by pressure with the superposition rubber covered roll immediately after printing process termination, and the compound-die sound deadener which has a viscoelasticity layer between the parallel metal plates of two sheets was created.

(2) rate of periodic damping: the created compound-die sound deadener -- electromagnetism -- it measured by the excitation method. 20-degree-C test frequency set measurement temperature to 200Hz and 500Hz. Moreover, it measured similarly about that which reheated the compound-die sound deadener for 20 minutes at 180 degrees C.

(3) Bond strength: The created compound-die sound deadener was cut in width of face of 25mm, and T mold peel strength and **** shear strength of this sample were measured. About T mold peel strength, at the tension rate for 200mm/, T mold exfoliation was carried out and the sample was measured. Tension shear strength is JIS. Based on the method of examining K-6850, it measured at the tension rate for 5mm/. Measurement temperature made any approach 20 degrees C. Moreover, bond strength was similarly measured about that which reheated the compound-die sound deadener for 20 minutes at 180 degrees C.

(4) T mold peel strength in an elevated temperature: After ambient temperature heated the compound-die sound deadener cut in width of face of 25mm for 5 minutes with the drier which is 180 degrees C, it took out and the spring balance investigated T mold peel strength immediately. In addition, in order to prevent the opening aperture phenomenon of the end face in a heating process, generally the reinforcement of about 1kg / 25mm or more is required.

(5) T mold peel strength after a boiling-water immersion test: Although the compound-die sound deadener cut in width of face of 25mm was taken out and left in the room temperature for 24 hours after being immersed in the boiling water for 24 hours, T mold peel strength was measured.

(6) T mold peel strength after a humidity test: After carrying out humidity of the

compound-die sound deadener cut in width of face of 25mm for 480 hours in the humidity cabinet test machine more than the temperature of 50 degrees C, and 98% of humidity RH, although it took out and was left in the room temperature for 24 hours, T mold peel strength was measured.

When it was used for a compound-die sound deadener, the viscoelasticity constituent using Epicoat 1001 or Epicoat 1004 as the blocking isocyanate prepolymer and epoxy resin of two or more sorts of polyester resin with which glass transition points differ as shown in Table -1, and a tolylene diisocyanate system showed the good periodic-damping property that the rate of periodic damping is also large while the bond strength after the first stage and reheating showed adhesive strength high and high also at an elevated temperature. Moreover, the fall of bond strength is not accepted in any after the boiling-water-proof immersion test which is practical durability test, and a humidity test, or a decreasing rate is low.

(All patent is translated except Table 1. Table is attached in Japanese. So, there are no tables. If you need Table, I translate table.)